



D-5

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 040 528** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 08 F 2/38, 220/56, C 02 F**  
**1/56, B 01 D 21/01**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 4742651/05, 18.12.1989

(30) Приоритет: 19.12.1988 US 285933; 285940

(46) Дата публикации: 25.07.1995

(56) Ссылки: Патент США N 4705640, кл. C 02F 1/56, опублик. 1987. Патент США N 4759856, кл. C 02F 1/56, опублик. 1988.

(71) Заявитель:

Американ Цианамид Компани (US)

(72) Изобретатель: Роджер Эдгар Нефф[US],  
Джозеф Ясинто Пеллон[US], Родерик Глин  
Райлз[GB]

(73) Патентообладатель:

Американ Цианамид Компани (US)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОГО КАТИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ФЛОКУЛЯНТА**

(57) Реферат:

Использование: получение водорастворимых разветвленных высокомолекулярных полимерных флокулянтов, способных проявить полностью свой потенциал без сдвиговой деформации. Сущность изобретения: полимеризация катионного водорастворимого мономера с двойной связью или его сополимеризация с неионным мономером с двойной связью в

присутствии разветвляющего соединения в количестве 4 80 мол.ч. на миллион в пересчете на начальное содержание мономеров с двойной связью. Полимеризацию проводят в присутствии переносчика кинетической цепи, взятого в количестве, обеспечивающем коэффициент растворимости полученного сополимера выше 30% 2 з.п. ф-лы, 7 табл.

RU 2 040 528 C1

RU 2 040 528 C1



RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 040 528** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 08 F 2/38, 220/56, C 02 F**  
**1/56, B 01 D 21/01**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4742651/05, 18.12.1989  
(30) Priority: 19.12.1988 US 285933; 285940  
(46) Date of publication: 25.07.1995

(71) Applicant:  
Amerikan Tsianamid Kompani (US)  
(72) Inventor: Rodzher Ehdgar Neff[US],  
Dzhozef Jasinto Pellon[US], Roderik Glin  
Rajlz[GB]  
(73) Proprietor:  
Amerikan Tsianamid Kompani (US)

(54) **METHOD OF PREPARING CATIONIC WATER-SOLUBLE POLYMERIC FLOCCULANT**

(57) **Abstract:**

FIELD: organic chemistry. SUBSTANCE:  
method involves polymerization of cationic  
water-soluble monomer with double bond or  
its copolymerization with nonionic monomer  
with double bond in the presence of  
branching agent at concentration 4-80 mol.  
p. per million as measured for parental

monomer content with double bond.  
Polymerization is carried out in the  
presence of kinetic chain carrier taken at  
concentration providing solubility  
coefficient of the prepared copolymer above  
30% EFFECT: improved method of flocculant  
preparing. 3 cl, 7 tbl

RU 2 040 528 C1

RU 2 040 528 C1

Изобретение относится к неподлежащим сдвиговой деформации высокомолекулярным высокоразветвленным водорастворимым полимерам, более конкретно к способу получения таких полимеров, применяемых в качестве флокулянтов.

Осаждение в виде хлопьев (флокуляция) является одной из форм разделения жидкой и твердой фаз, способствующей удалению мельчайших частиц из жидкости путем агломерации суспендированных частиц с увеличением их размеров, и она часто используется для придания отходящему потоку требуемой прозрачности. Флокуляция может быть осуществлена с помощью химических средств, например добавлением флокулянта.

Синтетические органические полимерные флокулянты нашли применение в промышленности уже в 50-х годах. Специалистами отмечено, что особо полезными в качестве флокулянтов являются высокомолекулярные полимеры, растворимые в воде. Специалистам известны многие водорастворимые высокомолекулярные полимерные флокулянты.

С некоторым успехом для обработки избыточного ила в качестве флокулянтов использовались линейные водорастворимые полимеры. Однако современный подход к охране окружающей среды, стоимость сжигания и транспортировки ила настоятельно требуют улучшения эффективности обычных линейных флокулянтов и создания флокулянтов, обеспечивающих образование коагулята с большим содержанием твердых частиц.

Известен способ получения таких флокулянтов с применением сдвиговой деформации сшитых полимерных цепей с целью достижения необходимой растворимости в воде [1].

В этом способе применяется сдвиговая деформация полимерного геля, нерастворимого в воде, с его физическим разрушением до такой степени, что он становится водорастворимым. Рекомендуемый способ разрушения относится к механическому типу, например, действием лопастей на разбавленные растворы полимера, вращающихся со скоростью до 20000 об/мин. Разрушение, как заявлено, улучшает флокуляционную способность за счет повышения эффективной ионности полимера. Рост эффективной ионности характеризуют количественно измерением роста ионности (РИ) РИ (ИПР ИДР/ИПР  $\times 100$ , где ИПР ионность после разрушения и ИДР ионность до разрушения. Ионность может быть определена коллоидным титрованием, описанным в том же патенте.

Рост ионности полимера должен достигать 15-70% поскольку полимеры со слишком низким значением РИ не дают должного результата.

Известен также способ получения водорастворимого катионного полимерного флокулянта полимеризацией катионного водорастворимого мономера с двойной связью или его сополимеризацией с неионным мономером с двойной связью в присутствии разветвляющего соединения [2].

В известном способе указано на необходимость подвергать сдвиговой деформации полученные сшитые полимеры (которые в противном случае могут иметь слабые флокулирующие свойства) в формы, обладающие очень хорошими флокулирующими свойствами. Необходима сдвиговая деформация, при которой полимер получает значение роста ионности по меньшей мере 15% предпочтительно по меньшей мере 30-50%.

Найдено, что высокомолекулярные высокоразветвленные водорастворимые полимерные флокулянты могут быть получены без использования сдвиговой деформации и их флокулирующая способность не зависит от значений роста ионности. Полимерные флокулянты, полученные способом настоящего изобретения, подвергают только минимальной сдвиговой деформации, достаточной лишь для того, чтобы вызвать солиubilization полимера при отсутствии разрушения или незначительном его разрушении. Кроме того, неионные и катионные полимерные флокулянты настоящего изобретения имеют значения РИ в интервале от 0 до 70% так что улучшенная эффективность этих полимеров не возрастает за счет повышения эффективной ионности, напротив они проявляют себя также хорошо при значениях ионности, охватываемых известным уровнем техники, а также и в отсутствии ионности. Полимерные флокулянты настоящего изобретения превосходят флокулянты известного уровня техники, создавая в коагуляте высокое содержание твердых веществ часто при более низких собственных концентрациях. Помимо этого полимерные флокулянты настоящего изобретения и их смеси более удобны и более дешевы в употреблении по сравнению с флокулянтами известного уровня техники, требующими со стороны потребителя применения перед употреблением оборудования для создания сдвиговой деформации с целью достижения необходимого оптимального флокулирующего действия, что повышает время и стоимость операции.

Предлагаемое изобретение позволяет получать истинные водорастворимые высокоразветвленные высокомолекулярные полимеры, оказывающиеся особенно полезными в качестве химических флокулянтов. Полимеры настоящего изобретения получают применением разветвляющего средства в присутствии переносчика кинетической цепи с получением высокоразветвленного и водорастворимого продукта. Кроме того, полимеры изобретения не требуют применения регулируемой сдвиговой деформации для достижения оптимальной эффективности, что снижает их стоимость. Настоящее изобретение, как найдено, особенно применимо в случае использования разветвленных сополимеров, включающих акриламид и по меньшей мере один анионный, катионный или неионный мономер с двойной связью.

Настоящим изобретением предлагается способ получения водорастворимого катионного полимерного флокулянта полимеризацией катионного водорастворимого мономера с двойной

связью или его сополимеризацией с неионным мономером с двойной связью в присутствии разветвляющего соединения, отличающийся тем, что разветвляющее соединение используют в количестве 4-80 мол.ч. на миллион в пересчете на начальное содержание мономеров с двойной связью, и сополимеризацию проводят в присутствии переносчика кинетической цепи, взятого в количестве, обеспечивающем коэффициент растворимости полученного сополимера выше 30%

В качестве неионного водорастворимого мономера с двойной связью используют соединение, выбранное из группы, содержащей акриламид, метакриламид, N-алкилакриламид, N, N-диалкилакриламид, N-винилметилацетамид, N-винилметилформамид, винилацетат, N-винилпирролидон.

В качестве катионного мономера с двойной связью используют соединение, выбранное из группы, содержащей N,N-диалкиламиноалкил(мет)-акрилаты, их соли или четвертичные аммониевые соединения, N,N-диалкиламиноалкил(мет)акриламиды, их соли или четвертичные аммониевые соединения.

Для получения высокоразветвленного водорастворимого продукта чрезвычайно важно применение переносчика кинетической цепи в оптимальной концентрации. При добавлении переносчика кинетической цепи в очень небольших количествах образуется нерастворимый полимерный продукт, а при избытке переносчика кинетической цепи образуется продукт со слишком низкой вязкостью в растворе, т. е. низкой молекулярной массой.

В случае катионных полимеров оптимальное содержание переносчика кинетической цепи определяют измерением коэффициента растворимости. В настоящем изобретении коэффициент растворимости определяется как общий мольный катионности полимера, определенный способом связывания аниона (CEG), например коллоидным титрованием, деленный на общую катионность, определенную аналитическим способом, не зависящим от связывания аниона, например, с помощью ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопией или химическим анализом, частное от деления умножают на 100. Катионность определяют измерением CEG так, как описано в Journal of Chemical Education, т. 62, N 7, 1985, с. 627-629, при этом определяют катионность раствора с помощью коллоидного титрования с целью определения растворимости в воде. Применение переносчика кинетической цепи в концентрации, при которой коэффициент растворимости меньше 30% приводит к нерастворимым продуктам. Только в случае использования оптимальных концентраций, обеспечивающих коэффициент растворимости выше 30% полимеры обладают требуемыми показателями растворимости. Таким образом, растворимые катионные полимеры изобретения во всех случаях имеют минимальный коэффициент растворимости выше 30% предпочтительно выше 40% и наиболее предпочтительно выше 50%. Многие полимеры имеют коэффициент

растворимости выше 90%

Полимеризация на практике может быть осуществлена полимеризацией в геле или полимеризацией в эмульсии (суспензии).

Полимеризация в эмульсии включает приготовление двух фаз. Водная фаза содержит мономер(ы), разветвляющее средство и переносчик кинетической цепи в растворе деионизированной воды, а также и другие хорошо известные добавки, такие как стабилизаторы и регуляторы pH. Масляная фаза представляет собой нерастворимый в воде раствор поверхностно-активных веществ-(а) в углеводороде. Водную и масляную фазы затем смешивают и гомогенизируют в обычном оборудовании до получения частиц размером около 1 мкм и достижения необходимой вязкости всей массы. Затем эмульсию переносят в приемлемый сосуд, в котором эмульсию перемешивают и продувают около 30 мин азотом. Чтобы начать полимеризацию в раствор затем непрерывно добавляют инициатор полимеризации, такой как метабисульфит натрия. Температуру полимеризации повышают за счет собственного тепла до необходимого уровня и поддерживают на этом уровне путем охлаждения до момента, когда охлаждение больше не требуется. Конечный эмульсионный продукт охлаждают до 25°C.

По обычной методике полимеризации в геле мономер(ы), разветвляющее средство и переносчик кинетической цепи растворяют в деионизированной воде и устанавливают необходимое значение pH. Раствор помещают в полимеризационный сосуд и при температуре около 6°C раствор продувают азотом. Затем добавляют инициатор с повышением температуры за счет тепла полимеризации до максимального значения. По достижении максимальной температуры смесь помещают примерно на 8 ч в печь при 70°C. Полученный гель размельчают в гранулы, сушат на воздухе и размельчают в порошок.

Для стабилизации водной и масляной фаз могут быть использованы любые обычные добавки. Приемлемые добавки включают сульфат аммония, этилендиаминотетрауксусную кислоту (динатриевая соль) и диэтилентриаминопентаацетат (пентанатриевая соль).

Чтобы начать полимеризацию, могут быть использованы любые известные инициаторы. Для настоящего изобретения приемлемы в качестве инициаторов азобисизобутиронитрил, сульфит натрия, метабисульфит натрия, 2,2'-азобис(2-метил-2-амидинопропан) дихлоргидрат, персульфат аммония, гексагидрат железа (II), аммонийсульфат и т.п. Для полимеризации содержащих двойную связь мономеров могут быть применены органические перекиси. В настоящем изобретении особенно полезной оказывается гидроперекись трет-бутила.

Полученный в результате продукт представляет собой не подвергающийся сдвиговой деформации высокомолекулярный высокоразветвленный водорастворимый катионный полимер, применимый в качестве химического флокулянта и не требующий использования регулируемой сдвиговой

деформации для достижения оптимальной эффективности.

Стадии флокуляции и обезвоживания с целью отделения воды от дисперсии суспендированных твердых веществ проводят добавлением к суспензии раствора, не подвергавшегося сдвиговой деформации высокомолекулярного водорастворимого катионного полимерного флокулянта, после чего в обычном оборудовании для отделения воды отделяют воду от суспензии с получением кристалльно прозрачного отходящего потока.

Продукты настоящего изобретения применимы в самых различных операциях по разделению твердых веществ и жидкости с оптимизацией таких операций. Полимерные флокулянты могут быть применены для обезвоживания суспендированных твердых веществ и других промышленных осадков, для осушения целлюлозных суспензий, например, получаемых в производстве бумаги, а также для отстоя различных неорганических суспензий.

Ниже следуют примеры, иллюстрирующие изобретение.

**П р и м е р ы 1-9.** Катионный акриламидный полимер получают полимеризацией эмульсии. Водную фазу готовят растворением 87 г продажного кристаллического мономерного акриламида, 210,7 г 75%-ного акрилоксиэтилтриметиламмонийхлорида, 4,1 г сульфата аммония, 4,9 г 5%-ной этилендиаминотетрауксусной кислоты (динатриевая соль), 3,68 г 1,5%-ного 2-пропанола в качестве переносчика кинетической цепи, 1 г 0,245%-ного (10 ч./млн.) метиленбисакриламида в качестве разветвляющего средства (пример 5В) и 2,56 г гидроперекиси трет-бутила в качестве инициатора полимеризации в 189,3 г деионизированной воды. Добавлением серной кислоты устанавливают pH 3,5 ( $\pm 0,1$ ).

Масляную фазу получают растворением в 173,4 г не имеющем запаха вазелиновом масле 12 г моноолеата сорбита.

Водную фазу и масляную фазу смешивают и гомогенизируют до получения частиц размером около 1 мкм.

Эмульсию переносят в трехгорлую круглодонную колбу объемом 1 л, снабженную мешалкой, подводящей азот трубкой, линией подачи метабисульфита натрия (активатор) и термометром.

Затем эмульсию перемешивают, продувают азотом и устанавливают температуру 25°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). После продувания азотом в течение 30 мин со скоростью 0,028 мл/мин добавляют 0,8%-ным раствором метабисульфита натрия (МБН). Полимеризация протекает с выделением тепла, температуру регулируют ледяной водой. После того, как необходимость в охлаждении для поддержания нужной температуры отпадает, скорость прибавления 0,8%-ного раствора МБН увеличивают и для поддержания необходимой температуры применяют обогревательную рубашку. Полное время полимеризации 4-5 ч. Полученный эмульсионный продукт затем охлаждают до 25°C. Опыт повторяют с изменением количества изопропилового спирта (ИПС) и метиленбисакриламида (МБА) по отношению к базовому мономеру.

Определяют вязкость раствора и коэффициент растворимости. Результаты определений приведены в табл. 1. Вязкость раствора и коэффициент растворимости (CEG) определяют на основе приготовленных водных эмульсионных растворов. Водный 0,2%-ный раствор эмульсионного продукта получают диспергированием в литровом химическом стакане 1,7 г 34%-ного эмульсионного продукта в 298 г деионизированной воды и 0,2 г деэмульгирующего поверхностно-активного вещества. Дисперсию перемешивают со скоростью 250 об/мин 2 ч на магнитной мешалке с помощью магнитного стержня длиной 6 см и диаметром 1 см. Затем раствор разбавляют до концентрации 0,1% при которой определяют вязкость раствора и значение CEG при отсутствии сдвиговой деформации.

Для сравнения также получают 0,1%-ный раствор, подвергнутый сдвиговой деформации. Полученный при отсутствии сдвиговой деформации 0,1%-ный раствор (разбавлением 0,2%-ного раствора, см. выше) переносят в смеситель Уаринга на 0,9 л с внутренним диаметром около 7 см и четырьмя вращающимися лопастями диаметром около 4 см, причем две лопасти направлены вверх под углом около 30°, а две лопасти направлены вниз под углом 30°. Толщина лопастей 1 мм, и они вращаются 2 ч со скоростью 12100 об/мин. В течение 2 ч действия сдвиговой деформации температуру раствора поддерживают при 25°C или ниже.

Вязкость раствора определяют после добавления в подвергавшийся или не подвергавшийся сдвиговой деформации 0,1%-ный раствор полимера (100 г) 5,84 г хлористого натрия и медленного перемешивания в течение 15 мин. Вязкость определяют в вискозиметре Брукфилда, модель LVT с VL-переходником при 25°C ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) и 60 об/мин.

Коэффициент растворимости (CEG) определяют измерением катионности раствора с помощью коллоидного титрования по методике, приведенной для определения CEG в Journal of Chem. Educat.

Примененные флокулянты и полученные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, какое влияние на растворимость в растворе катионного разветвленного сополимера оказывает добавление переносчика кинетической цепи при получении сополимеров с введением бифункционального мономера в полимерную цепь. Наблюдаемая катионность (CEG) является непосредственной мерой растворимости сополимера. Растворимые сополимеры имеют коэффициент растворимости выше 30% сополимеры, у которых коэффициент растворимости ниже 30% нерастворимы. Вязкость в растворе является мерой молекулярного веса сополимера, и она показывает, что все растворимые сополимеры имеют очень высокие молекулярные массы, превышающие 1 млн.

Пример 1 ясно показывает, что введение даже очень небольших количеств (5 ч./млн(мас.) разветвляющего средства является причиной нерастворимости сополимера в отсутствие переносчика

кинетической цепи. Однако растворимые высокоразветвленные продукты с высокой молекулярной массой могут быть легко получены при добавлении в оптимальных количествах переносчика кинетической цепи (ИПС).

Примеры 2А и 2В показывают, что полимеры, выпадающие из объема притязаний настоящего изобретения, образуются при использовании методик, рекомендуемых применению небольших количеств переносчика кинетической цепи.

Необходимо отметить, что использование сдвиговой деформации не влияет существенно на растворимость полимеров при оптимальной концентрации переносчика кинетической цепи (см. например, образцы 4А, 4В, 5А, 5В, 5С, 6А, 6В, 6С, 6Д, 6Е, 7А, 7В, 8А, 9А и 9В). Однако данные для CEG(C) из табл. 1 согласуются с известным утверждением о том, что сдвиговая деформация может превратить нерастворимые полимеры в растворимые, о чем шла речь выше. Необходимо отметить, что в табл. 1 RI [CEG(C) CEG] CEG(C) и является мерой роста ионности. Полимеры с высоким значением RI не обязательно не растворимые, как утверждалось ранее, т.е. RI не является мерой растворимости, а является просто мерой ионности, выявляемой в ходе наложения сдвиговой деформации. Полученные в соответствии с настоящим изобретением полимеры имеют RI в широком интервале значений, но их растворимость не является функцией значений RI. Такие полимеры, как представленные образцами 6А и 6Е, имеют RI 0, а их коэффициент растворимости равен 97,6%.

Примеры 10, 11. Разветвленные полимеры получают по методике примера 1 за исключением того, что в качестве разветвляющего средства вместо МБА применяют диметакрилат полиэтиленгликоля (МВ600). Определены вязкости в растворе и растворимости подвергавшихся и не подвергавшихся сдвиговой деформации полимеров и полученные результаты приведены в табл. 2.

Табл. 2 показывает, что не подвергавшиеся сдвиговой деформации высокоразветвленные высокомолекулярные полимеры в соответствии с настоящим изобретением могут быть получены и при использовании альтернативных разветвляющих средств.

Пример 12. Катионный акриламидный сополимер получают полимеризацией в геле (сухой порошок). В 412,33 г деионизированной воды растворяют 89,98 г акриламида, 218,2 г 75%-ного акрилоксиэтилтриметиламмонийхлорида, 0,2 г 10%-ного диэтилентриаминпентаацетата (пентанатриевая соль), 15 г адипиновой кислоты, 1,1 мл 20%-ной серной кислоты, 2,54 г 1%-ного гипофосфита натрия (100 ч. /млн. на мономер) и 1 г 0,254%-ного метиленбисакриламида. Приготовленный раствор мономера помещают в полимеризационный сосуд на 0,95 л, снабженный трубкой для продувания азотом, термометром и отверстием для подачи активатора. Раствор продувают 30 мин азотом при 6°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). После продувания добавляют 10 мл 2%-ного дихлоргидрата 2,2-азобис(2-метил-2-амидинопропана), 0,8

мл 0,25%-ного персульфата аммония и 0,8 мл 0,25%-ного гексагидрата железа (II) и аммонийсульфата (активаторы). После загустения мономерного раствора трубку для продувания азота поднимают в верхнюю часть полимеризационного сосуда.

Температура смеси повышается за счет тепла полимеризации до максимального уровня (теплоизолирующий контейнер), после чего сосуд помещают на 8 ч в нагретую до 70°C печь. Полученный вязкий гель размельчают до размера 1/8 дюйма (0,33 см), сушат 2 ч на воздухе при 65°C и затем размельчают в порошок с размером частиц 9-20 меш. Растворимости и вязкости в растворе определяют по методикам примера 1. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что настоящее изобретение может быть использовано для получения полимеризацией в геле не подвергавшихся сдвиговой деформации растворимых высокоразветвленных высокомолекулярных сополимеров и что может быть использован любой переносчик кинетической цепи, если только он применяется в оптимальной концентрации.

Примеры 13-17. Испытаны различные полимерные продукты в качестве средств для отделения воды от необработанного (сырого) осадка при нескольких различных дозировках с целью получения в кеке оптимального содержания твердых веществ. В химическом стакане на 400 мл смешивают заданные количества 2%-ного раствора сополимера в воде с 200 г необработанного осадка и перемешивают с помощью трехлопастной турбинной мешалки 3 мин при 750 об/мин. Выпавший хлопьями осадок оставляют на 3 мин для свободного обезвоживания в трубке размером 8 см, содержащей фильтрующую среду. Затем поверх кека помещают еще один кусок фильтрующей среды и применением поршневого пресса в общей сложности на 6 мин создают давление по следующему графику: 0,1 мин при 10 psi (0,7 ат), 0,1-2 мин при 20 psi (1,4 ат), 2-3 мин при 30 psi (2,1 ат) и 3-6 мин при 40 psi (2,8 ат). Кек отделяют от фильтрующей среды,

взвешивают, сушат 16 ч при 95°C, перевзвешивают и определяют процентное содержание в кеке твердых веществ. С целью сравнения получены также подвергавшиеся сдвиговой деформации полимеры, которые испытаны в качестве средств для отделения воды от необработанного осадка. Подвергавшиеся сдвиговой деформации полимеры получают действием в смесителе Сильверсона 12Р сдвиговой деформации на 0,1 мас. растворы различных не подвергавшихся сдвиговой деформации полимеров. Смеситель Сильверсона имеет квадратное отверстие, создающий высокую сдвиговую деформацию экран и ротор диаметром 3 мм, вращающийся со скоростью 3000 об/мин в течение 15 мин. Для поддержания температуры раствора в пределах 22°C в течение 15 мин наложения сдвиговой деформации используют охлаждающую баню. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Из табл. 4 ясно видно, что полимеры настоящего изобретения устойчиво дают кеки с более высоким содержанием твердых веществ по сравнению с полимерами прототипа и действуют при значительно

более низких дозировках, нежели подвергавшиеся сдвиговой деформации нерастворимые разветвленные полимеры. Более того, хотя и подтверждено, что сдвиговая деформация повышает эффективность нерастворимых полимеров, тем не менее их действие существенно уступает действию неподвергавшихся сдвиговой деформации сополимеров изобретения. Другое преимущество сополимеров настоящего изобретения заключается в образовании кека с высоким содержанием твердых веществ в широком интервале применяемых дозировок сополимера.

**Примеры 18-20.** Разветвленные гомополимеры акриламида получают в присутствии переносчика кинетической цепи способом эмульсионной полимеризации, описанным в примере 1. Для сравнения также получают подвергавшиеся и неподвергавшиеся сдвиговой деформации гомополимеры акриламида без добавления переносчика кинетической цепи. Сдвиговую деформацию продолжают 15 мин при 3000 об/мин. Полученные полимеры затем испытывают в качестве флокулянтов на примере осаждения окиси кремния. Методика осаждения окиси кремния заключается в обработке водной смеси 150 г окиси кремния (-200 меш.), диспергированных в 1 л воды с 0,027 фунта/г (0,0123 кг/г) полимера. Полученные результаты и информация о составе приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что не подвергавшийся сдвиговой деформации гомополиакриламид настоящего изобретения обладает характеристиками, перечисленными в прилагаемой формуле изобретения, и превосходит гомополиакриламиды, полученные без добавки переносчика кинетической цепи. Причем подвергавшиеся сдвиговой деформации гомополиакриламиды не пригодны для флокуляции окиси кремния.

**Примеры 21-23.** Полимеризацией в эмульсии по методике примера 1 получены в присутствии переносчика кинетической цепи различные разветвленные катионные сополимеры акриламида. Для сравнения катионные сополимеры акриламида получены и без переносчика кинетической цепи. Полученные результаты приведены в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что могут быть получены и другие сополимеры с показателями, определенными в прилагаемой формуле изобретения.

**Пример 24.** Полимеризацией в эмульсии по методике примера 1 получают в присутствии переносчика кинетической цепи разветвленный катионный гомополимер соли диметиламиноакрилатметилхлорида. Для сравнения также получены без участия переносчика кинетической цепи подвергавшиеся и не подвергавшиеся

сдвиговой деформации разветвленные гомополимеры акрилоксизтилтриметиламмонийхлорида (G-9). Сдвиговую деформацию осуществляют в течение 15 мин при 3000 об/мин. По вышеприведенной методике проводят обезвоживание осадка.

Полученные результаты, а также данные по составу приведены в табл. 7.

Из вышеприведенной табл. 7 видно, что катионные гомополимеры G-9 имеют показатели, определенные в прилагаемой формуле изобретения, и обладают лучшей общей флокулирующей способностью по сравнению с подвергавшимися и не подвергавшимися сдвиговой деформации гомополимерами G-9, полученными без добавления переносчика кинетической цепи.

**Примеры 25-27.** По методике примера 24 также получены гомополимеры из: (25)-метакрилокситриметиламмонийхлорида, (26)-метакриламидопропилтриметиламмоний метасульфата и (27)-диаллилдиметиламмонийхлорида. В результате получены высокомолекулярные разветвленные водорастворимые полимеры.

### Формула изобретения:

#### 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДРАСТВОРИМОГО КАТИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ФЛОКУЛЯНТА

полимеризацией катионного водорастворимого мономера с двойной связью или его сополимеризацией неионным мономером с двойной связью в присутствии разветвляющего соединения, отличающийся тем, что разветвляющее соединение используют в количестве 4 80 мол.ч. на миллион в пересчете на начальное содержание мономеров с двойной связью и сополимеризацию проводят в присутствии переносчика кинетической цепи, взятого в количестве, обеспечивающем коэффициент растворимости полученного сополимера выше 30%

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве неионного водорастворимого мономера с двойной связью используют соединение, выбранное из группы, содержащей акриламид, метакриламид, N-алкилакриламид, N,N-диалкилакриламид, N-винилметилацетамид, N-винилметилформамид, винилацетат, N-винилпирролидон.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катионного мономера с двойной связью используют соединение, выбранное из группы, содержащей N,N-диалкиламиноалкил(мет)акрилаты, их соли или четвертичные аммониевые соединения, N,N-диалкиламиноалкил(мет)акриламиды, их соли или четвертичные аммониевые соединения.

Таблица 1

Растворимость и вязкость растворов катионных сополимеров акриламид/G-9

| Пример | G-9,<br>мол. % | ИПС,<br>% | МБА               |                   | В.Р.,<br>мПа | СЕГ,<br>% | СЕГ (С),<br>% | РИ, % |
|--------|----------------|-----------|-------------------|-------------------|--------------|-----------|---------------|-------|
|        |                |           | ч./млн.<br>(мас.) | ч./млн.<br>(мол.) |              |           |               |       |
| 1A*    | 40             | 0         | 5                 | 3,9               | 1,81         | 18,00     | 76,8          | 76,6  |
| 1B*    | 40             | 0         | 10                | 7,8               | 1,71         | 16,0      | 66,0          | 75,8  |
| 1C*    | 40             | 0         | 20                | 15,6              | 1,55         | 16,2      | 69,0          | 76,5  |
| 1D*    | 40             | 0         | 30                | 23,4              | 1,39         | 11,8      | 42,9          | 72,5  |
| 1E*    | 40             | 0         | 50                | 39,0              | 1,41         | 6,5       | 25,6          | 97,0  |
| 1F*    | 40             | 0         | 100               | 78,0              | 1,26         | 4,1       | 12,6          | 67,5  |
| 2A*    | 40             | 0,125     | 20                | 15,6              | 1,49         | 13,7      | 56,1          | 75,6  |
| 2B*    | 40             | 0,25      | 20                | 15,6              | 1,78         | 29,5      | 96,9          | 69,6  |
| 3A*    | 40             | 0,5       | 0                 | 0                 | 3,67         | 85,6      | 94,3          | 9,2   |
| 3A     | 40             | 0,5       | 5                 | 3,9               | 3,98         | 79,9      | 98,5          | 18,9  |
| 3B     | 40             | 0,5       | 10                | 7,8               | 3,53         | 66,4      | 97,0          | 31,5  |
| 3C     | 40             | 0,5       | 15                | 11,7              | 2,75         | 54,6      | 92,2          | 40,8  |
| 3D     | 40             | 0,5       | 25                | 19,5              | 1,80         | 30,6      | 93,7          | 67,3  |

RU 2040528 C1

RU 2040528 C1

Продолжение табл. 1

| Пример | G-9,<br>мол. % | ИПС,<br>% | МБА               |                   | В.Р.,<br>мПа | СЕГ,<br>% | СЕГ (С),<br>% | РИ, % |
|--------|----------------|-----------|-------------------|-------------------|--------------|-----------|---------------|-------|
|        |                |           | ч./млн.<br>(мас.) | ч./млн.<br>(мол.) |              |           |               |       |
| 4A*    | 40             | 1,0       | 0                 | 0                 | 2,94         | 90,0      | 93,7          | 3,9   |
| 4A     | 40             | 1,0       | 5                 | 3,9               | 3,19         | 84,1      | 92,5          | 8,4   |
| 4B     | 40             | 1,0       | 10                | 7,8               | 3,34         | 87,1      | 94,0          | 7,3   |
| 4C     | 40             | 1,0       | 15                | 11,7              | 2,71         | 53,7      | 95,2          | 4,4   |
| 4D     | 40             | 1,0       | 25                | 19,5              | 1,92         | 31,5      | 94,0          | 62,5  |
| 4B*    | 40             | 1,0       | 50                | 39,0              | 1,48         | 16,3      | 76,5          | 78,7  |
| 5A*    | 40             | 1,5       | 0                 | 0                 | 2,12         | 95,8      | 97,0          | 1,2   |
| 5A     | 40             | 1,5       | 5                 | 3,9               | 2,76         | 93,4      | 94,6          | 1,3   |
| 5B     | 40             | 1,5       | 10                | 7,8               | 2,74         | 91,6      | 95,2          | 3,8   |
| 5C     | 40             | 1,5       | 20                | 15,4              | 3,01         | 92,8      | 94,3          | 1,6   |
| 5B*    | 40             | 1,5       | 50                | 39,0              | 1,74         | 27,0      | 90,4          | 70,1  |
| 5C*    | 40             | 1,5       | 100               | 78,0              | 1,46         | 14,1      | 72,9          | 80,7  |
| 6A*    | 40             | 2,0       | 0                 | 0                 | 2,24         | 97,5      | 98,8          | 1,3   |
| 6A     | 40             | 2,0       | 5                 | 3,9               | 2,36         | 97,6      | 97,6          | 0     |
| 6B     | 40             | 2,0       | 10                | 7,8               | 2,45         | 92,8      | 94,3          | 1,6   |
| 6C     | 40             | 2,0       | 15                | 11,7              | 2,44         | 96,4      | 97,3          | 0,9   |
| 6D     | 40             | 2,0       | 25                | 19,5              | 2,50         | 97,6      | 97,6          | 0     |
| 6E     | 40             | 2,0       | 50                | 39,0              | 2,81         | 92,8      | 94,3          | 1,6   |
| 7A     | 40             | 4,0       | 25                | 19,5              | 1,90         | 96,9      | 97,6          | 0,7   |
| 7B     | 40             | 4,0       | 50                | 39,0              | 2,18         | 92,7      | 94,6          | 2,0   |
| 7C     | 40             | 4,0       | 100               | 78,0              | 1,92         | 54,0      | 95,5          | 43,5  |
| 8A*    | 20             | 0         | 10                | 6,2               | 2,01         | 21,4      | 73,8          | 71,0  |
| 8B*    | 20             | 0         | 25                | 15,5              | 1,43         | 10,3      | 37,3          | 72,4  |
| 8A     | 20             | 1,5       | 10                | 6,2               | 2,69         | 79,8      | 83,2          | 4,1   |
| 8B     | 20             | 1,5       | 25                | 15,5              | 3,20         | 65,0      | 70,6          | 19,4  |
| 9A*    | 60             | 0         | 10                | 9,4               | 1,89         | 15,5      | 79,1          | 80,4  |
| 9B*    | 60             | 0         | 25                | 23,5              | 2,46         | 8,8       | 62,2          | 85,9  |
| 9A     | 60             | 1,5       | 10                | 9,4               | 2,49         | 83,5      | 88,3          | 5,4   |
| 9B     | 60             | 1,5       | 25                | 23,5              | 2,46         | 82,7      | 85,3          | 3,0   |

Примечание.

x контрольный образец

(С) – подвергнутый сдвиговой деформации раствор полимера

(G-9) – акрилоксиэтилтриметиламмонийхлорид

ИПС – изопропиловый спирт (переносчик кинетической цепи)

МБА – метиленбисакриламид (разветвляющее средство)

В.Р. – вязкость раствора

ч./млн.(мас.) – части на миллион по массе

ч./млн.(мол.) – части на миллион в молях

РИ – (СЕГ(С) - СЕГ)/СЕГ(С).

Таблица 2

Вязкости растворов и растворимости сополимеров G-9 АМД (40:60) полученных при участии ДМАПЭГ

| Пример | ИПС % | ДМАПЭГ            |                   | В.Р.,<br>мПа | СЕГ,<br>% | СЕГ (С),<br>% | РИ, % |
|--------|-------|-------------------|-------------------|--------------|-----------|---------------|-------|
|        |       | ч./млн.<br>(мас.) | ч./млн.<br>(мол.) |              |           |               |       |
| 10     | 1,5   | 49,4              | 7,8               | 2,93         | 76,5      | 89,5          | 14,5  |
| 11     | 1,5   | 123,4             | 19,5              | 1,88         | 45,0      | 90,4          | 50,2  |

АМД – акриламид

См. также примечание в табл. 1.

Таблица 5

Флокуляция окиси кремния с помощью гомополиакриламида

| Пример  | ИПС, % | МБА            |                | В.Р., мПа | Скорость осаждения, см/с |
|---------|--------|----------------|----------------|-----------|--------------------------|
|         |        | ч./млн. (мас.) | ч./млн. (мол.) |           |                          |
| 18      | 1,0    | 7,5            | 3,5            | 3,28      | 0,618                    |
| 18A*    | 0      | 7,5            | 3,5            | 1,85      | 0,452                    |
| 18A(S)* | 0      | 7,5            | 3,5            | 1,66      | NF                       |
| 19      | 1,0    | 15             | 7,0            | 2,88      | 0,511                    |
| 19A*    | 0      | 15             | 7,0            | 1,55      | 0,382                    |
| 19A(S)* | 0      | 15             | 7,0            | 1,51      | NF                       |
| 20      | 1,0    | 25             | 11,5           | 2,02      | 0,470                    |
| 20A*    | 0      | 25             | 11,5           | 1,29      | NF                       |
| 20A(S)* | 0      | 25             | 11,5           | 1,28      | NF                       |

\* – контрольный образец

(S) – подвергавшийся сдвиговой деформации полимер

В.Р. – вязкость раствора

ИПС – изопропиловый спирт

МБА – метиленбисакриламид

N.F. – хлопья не образуются.

Таблица 6

Получение разветвленных катионных сополимеров

| Пример | Катионный мономер | Мол. % | ИПС, % | МБА            |                | В.Р., МПа |
|--------|-------------------|--------|--------|----------------|----------------|-----------|
|        |                   |        |        | ч./млн. (мас.) | ч./млн. (мол.) |           |
| 21     | A                 | 40     | 1,5    | 25             | 25,4           | 2,10      |
| 21*    | A                 | 40     | 0      | 25             | 25,4           | 1,80      |
| 22     | B                 | 10     | 1,5    | 25             | 14,2           | 2,24      |
| 22*    | B                 | 10     | 0      | 25             | 14,2           | 1,45      |
| 23     | C                 | 10     | 1,5    | 25             | 13,0           | 2,17      |
| 23*    | C                 | 10     | 0      | 25             | 13,0           | 1,50      |

Таблица 7

Обезвоживание необработанного осадка (Гринвич, СТ 1°/2°) с помощью гомополимеров G-9

| Пример | ИПС, % | МБА            |                | В.Р., МПа | СЕГ, % | Дозировка, фунты/т           | Выход, %                     | Твердые вещества кека, %     |
|--------|--------|----------------|----------------|-----------|--------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|        |        | ч./млн. (мас.) | ч./млн. (мол.) |           |        |                              |                              |                              |
| 24     | 1,0    | 35             | 44,1           | 2,0       | 39,1   | 21,9<br>25,5<br>29,2<br>32,8 | 84,3<br>89,0<br>98,0<br>93,2 | 21,8<br>23,6<br>24,0<br>23,2 |
| 24*    | 0*     | 25             | 31,5           | 1,84      | 26,5   | 21,9<br>25,5<br>29,2<br>32,8 | A<br>A<br>81,0<br>89,7       | A<br>A<br>22,2<br>23,5       |
| 24(S)* | 0      | 25             | 31,5           | –         | –      | 21,9<br>25,5<br>29,2<br>32,8 | 85,9<br>86,1<br>81,6<br>95,2 | 22,6<br>22,1<br>24,4<br>21,9 |

\* Контрольный образец

фунты/т – фунты истинного полимера на тонну сухого необработанного осадка

(1 фунт = 0,45 кг)

A – твердого кека не образуется

(S) – подвергавшийся сдвиговой деформации полимер.

RU 2040528 C1

RU 2040528 C1

Таблица 3  
Вязкости в растворе и растворимости сополимера G-9/АМД (40:60), сополимеризации  
в геле

| Пример | ГИП<br>ч./млн. | МБА               |                   | В.Р.,<br>мПа | СЕГ,<br>% | СЕГ (С),<br>% | РИ, % |
|--------|----------------|-------------------|-------------------|--------------|-----------|---------------|-------|
|        |                | ч./млн.<br>(мас.) | ч./млн.<br>(мол.) |              |           |               |       |
| 12А*   | 0              | 5                 | 3,9               | (I)          | —         | —             | —     |
| 12В*   | 0              | 25                | 19,5              | (I)          | —         | —             | —     |
| 12С*   | 75             | 25                | 19,5              | (I)          | —         | —             | —     |
| 12А    | 100            | 5                 | 3,9               | 2,83         | 84,6      | 87,7          | 1,2   |
| 12В    | 100            | 10                | 7,8               | 2,88         | 87,0      | 92,5          | 1,1   |
| 12С    | 100            | 25                | 19,5              | 2,98         | 86,8      | 89,8          | 1,1   |

\* Контрольный образец

ГИП — гипофосфит натрия

ч./млн.(мол.) — части на миллион в молях

(I) — нерастворим.

10 8290702 RU

Таблица 4

Обезвоживание осадка (Гринвич, СТ 1°/2°)

| Пример                    | 13A  | 13B  | 13C(S) | 14A  | 14B  | 14C(S) | 15A  | 15B(S) | 16(m)* | 17(p)* |
|---------------------------|------|------|--------|------|------|--------|------|--------|--------|--------|
| Предыдущий пример         | 5B   | 1B*  | 1B*(S) | 5C   | 1C*  | 1C*(S) | 1F*  | 1F*(S) |        |        |
| Материал:                 |      |      |        |      |      |        |      |        |        |        |
| АМД, %                    | 60   | 60   | 60     | 60   | 60   | 60     | 60   | 60     | -      | -      |
| G-9, %                    | 40   | 40   | 40     | 40   | 40   | 40     | 40   | 40     | -      | -      |
| ИПС, %                    | 1.5  | 0    | 0      | 1.5  | 0    | 0      | 0    | 0      | -      | -      |
| МБА, ч./млн(мас.)         | 10   | 10   | 10     | 20   | 20   | 20     | 100  | 100    | -      | -      |
| ч./млн(мол.)              | 7.8  | 7.8  | 7.8    | 15.6 | 15.6 | 15.6   | 78.0 | 78.0   | -      | -      |
| Свойства:                 |      |      |        |      |      |        |      |        |        |        |
| В.Р., мПа                 | 2.74 | 1.71 | -      | 3.01 | 1.55 | -      | 1.26 | -      | -      | -      |
| В.Р.,(S), мПа             | -    | -    | 1.70   | -    | -    | 1.62   | -    | 1.31   | -      | -      |
| CEG, %                    | 91.6 | 18.0 | -      | 92.8 | 16.2 | -      | 4.1  | -      | -      | -      |
| CEG(S), %                 | -    | -    | 19.6   | -    | -    | 14.5   | -    | 39.0   | -      | -      |
| Твердые вещества кека, %: |      |      |        |      |      |        |      |        |        |        |
| 6.7 Lb/ton                | 28.6 |      |        | 27.9 |      |        |      |        | 23.2   | 20.0   |
| 7.8 Lb/ton                | 30.3 |      |        | 29.2 |      |        |      |        | 28.4   | 22.9   |

RU 2040528 C1

1С 8290702 РУ

Продолжение табл. 4

| Пример            | 13A  | 13B  | 13C(S) | 14A  | 14B  | 14C(S) | 15A  | 15B(S) | 16(m)* | 17(p)* |
|-------------------|------|------|--------|------|------|--------|------|--------|--------|--------|
| 9,0 Lb/ton        | 30,6 |      |        | 30,3 |      |        |      |        | 28,4   | 31,0   |
| 10,1 Lb/ton       | 30,7 | A    | A      | 31,1 | A    | A      |      |        |        |        |
| 11,2 Lb/ton       | 29,0 | A    | A      | 27,9 | A    | A      |      |        | 21,1   | 25,2   |
| 15,6 Lb/ton       |      | A    | 27,4   |      | A    | 28,0   |      |        |        |        |
| 17,9 Lb/ton       |      | 22,8 | 29,9   | -    | A    | 29,0   |      |        |        |        |
| 20,1 Lb/ton       |      | 25,7 | 29,7   |      | A    | 29,4   |      |        |        |        |
| 22,3 Lb/ton       |      | 28,8 | 30,8   |      | 21,8 | 32,0   |      |        |        |        |
| 24,6 Lb/ton       |      |      |        |      | -    | 29,6   |      |        |        |        |
| 26,8 Lb/ton       |      |      |        |      | 28,8 |        |      |        |        |        |
| Предыдущий пример |      |      |        |      |      |        |      |        |        |        |
| 31,3 Lb/ton       |      |      |        |      | 28,5 |        | A    | A      |        |        |
| 35,7 Lb/ton       |      |      |        |      | 28,3 |        | A    | A      |        |        |
| 120,7 Lb/ton      |      |      |        |      |      |        | 22,1 | 27,1   |        |        |
| 136,8 Lb/ton      |      |      |        |      |      |        | 27,1 | 29,0   |        |        |

(S) – подвергавшийся сдвиговой деформации полимер

\* – контрольный образец, 16 (m) и 17 (p) представляют собой не применяемые для настоящих целей полиакриламиды

АМД – акриламид

G-9 – акрилоксиэтилтриметилламмонийхлорид

ИПС – изопропиловый спирт

МБА – метилбисакриламид

В.Р. – вязкость раствора

Lb/ton – фунты истинного полимера на тонну сухого осадка (1 фунт = 0,45 кг)

A – не образует коа

RU 2040528 C1